

D1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. November 2002 (14.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/090421 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 69/26,
G02B 1/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04314

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. April 2002 (18.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 22 188.6 8. Mai 2001 (08.05.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): EMS-CHEMIE AG [CH/CH]; Reichenauerstrasse,
CH-7013 Domat/Ems (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÜHLER, Friedrich,
Severin [DE/CH]; Schützenweg 14, CH-7430 Thusis
(CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BECKER, Eberhard; Becker,
Kurig, Straus, Bavariastrasse 7, 80336 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYAMIDE MOULDING COMPOUNDS FOR PRODUCING OPTICAL LENSES

(54) Bezeichnung: POLYAMIDFORMMASSEN ZUR HERSTELLUNG OPTISCHER LENSEN

(57) Abstract: The invention relates to novel thermoplastic, transparent copolyamide-based polyamide moulding compounds, containing diamines and dicarboxylic acids with aromatic nuclei, said compounds having a high refractive index > 1.60 with a low density, less than 1.3 g/cm^3 . Said materials also exhibit a low birefringence, a high degree of hardness and scratch resistance. They are produced on conventional pressure autoclaves, according to a modified method. The inventive moulding compounds are shaped using thermoplastic processes and in relation to known substances such as PMMA or PC, they unite optically significant characteristics such as a high refractive index, degree of hardness and a high thermal stability in one product. In addition to the favourable combination of characteristics, moulded parts produced from the inventive moulding compounds exhibit the excellent chemical resistance inherent to polyamides. It is desirable for optical lenses to have an extremely low birefringence to prevent the formation of colour rings or distortion.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue thermoplastisch verarbeitbare, transparente Polyamidformmassen auf Basis von Copolyamiden, enthaltend Diamine und Dicarbonsäuren mit aromatischen Kernen, die einen hohen Brechungsindex > 1.60 bei niedriger Dichte kleiner $1,3 \text{ g/cm}^3$ zeigen. Gleichzeitig werden niedrige Doppelbrechung, hohe Härte und Kratzfestigkeit erzielt. Die Herstellung erfolgt auf üblichen Druckautoklaven, nach einem modifizierten verfahren. Die Umformung der erfindungsgemässen Formmassen erfolgt über thermoplastische Prozesse. Gegenüber bekannten Werkstoffen wie PMMA oder PC wurden optisch relevante Eigenschaften wie hoher Brechungsindex, Härte und hohe Wärmeformbeständigkeit in einem Produkt realisiert. Neben der günstigen Eigenschaftskombination für optische Anwendungen besitzen Formteile, hergestellt aus den erfindungsgemässen Formmassen, die für Polyamide bekannte, hervorragende Chemikalienresistenz. Für optische Linsen ist beispielsweise eine sehr niedrige Doppelbrechung erwünscht, um die Bildung von Farbringen oder Verzeichnungen zu vermeiden.

BEST AVAILABLE COPY

WO 02/090421 A2

Titel: Polyamidformmassen zur Herstellung optischer Linsen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue thermoplastisch verarbeitbare, transparente Polyamidformmassen auf Basis von Copolyamiden, enthaltend Diamine und Dicarbonsäuren mit aromatischen Kernen, die einen hohen Brechungsindex n_D^{20} von größer 1,59, bevorzugt von größer 1,60 und eine niedrige Dichte von kleiner 1,3 g/cm³ zeigen. Gleichzeitig werden erfindungsgemäß eine niedere Doppelbrechung, hohe Härte und Kratzfestigkeit erzielt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamidformmassen erfolgt mittels üblicher Druckreaktoren (Autoklaven) nach einem modifizierten Verfahren. Die Umformung des aus den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellten Granulats erfolgt über thermoplastische Prozesse wie Spritzgießen, insbesondere in Mehrkammer-Kavitäten-Werkzeugen.

Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen auf Basis von speziellen Copolyamiden zur Herstellung optischer Linsen. Für optische Linsen ist beispielsweise eine sehr niedrige Doppelbrechung erwünscht, um die Bildung von Farbringen oder Verzeichnungen zu vermeiden.

Der Begriff „transparente Polyamide“, wie er in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet (Co)Polyamid(e)(bzw. -formmassen), deren Transmissionsfaktor mindestens 70% beträgt, wenn das Polyamid in Form eines dünnen Plättchens von 2mm Dicke vorliegt.

Optische Linsenrohlinge werden heute überwiegend aus stark schrumpfenden Gießharzen hergestellt, die durch UV-aktivierbare Härter über mehrere Stunden in einer Form ausgehärtet werden. Der Härtungsprozess ist häufig mit Volumenschwund von 20% und mehr verbunden. Komplexe Geometrien können nicht mehr entformt werden. Ein Vorteil dieses Ver-

fahrens besteht darin, dass die Gießharze mit Komponenten versetzt werden können, die hohe Brechungsindizes $> 1,60$ erreichen und hohe Härten und Wärmeformbeständigkeiten erzielen. Die hohe Härte schützt das Material gegen Beschädigung der Oberfläche. Der Hauptnachteil besteht in den langen Härtingszeiten, die bis zu 40 Stunden betragen können und in den relativ komplizierten Rezeptur Zubereitungen, die in hochreine Formen gefüllt werden.

Für optische Linsen, die nach dem Spritzgieß-Verfahren geformt werden können, steigt die Geschwindigkeit für die Herstellung um ein Vielfaches an. Das „Handling“ ist gegenüber den reaktiven Gießharzen stark vereinfacht. Es können sehr komplizierte Geometrien angefertigt werden. Mit der bekannten Technik des Hinterspritzens können Verbunde zu anderen Polyamiden hergestellt werden. Hauptsächlich werden heute für Linsen amorphe Kunststoffe wie PMMA (Polymethylmethacrylat) oder PC (Polycarbonat) verwendet. Ein Vorteil von PMMA ist die niedere Verarbeitungstemperatur, die hohe Lichtdurchlässigkeit und die hohe Härte. Die Nachteile liegen in der geringen Wärmeformbeständigkeit und dem niederen Brechungsindex n_D^{20} von 1,49. Der Vorteil von PC ist die ausgezeichnete Zähigkeit und ein mittlerer Brechungsindex von 1,59. Nachteilig hingegen sind geringe Härte und geringe Chemikalienresistenz.

Weitere zur Herstellung von Linsen geeignete, amorphe Kunststoffe sind PS (Polystyrole) oder COC (Cycloolefin-Copolymere) mit hohen Wärmeformbeständigkeiten. Die Brechungsindizes zeigen ähnliche Werte wie Polycarbonat. Die Nachteile liegen für Polystyrol in der geringen Zähigkeit, geringen Wärmeformbeständigkeit und geringen chemischen Beständigkeit.

Zur Einstellung höherer Brechungsindizes und geringerer Dispersion können die genannten Formmassen mit entsprechenden Additiven versetzt werden, die eine hohe Elektronendichte und hohe Polarisierbarkeit besitzen. Im allgemeinen können dazu schwere Atome wie Jod oder Metallsalze in geeigneten Verbindungen verwendet werden. Alternativ kann die Ausrüstung auch über Oberflächenlacke erfolgen, die Eigenschaften wie Brechungsindex, Dispersion, Transmission und Härte verbessern.

Üblicherweise werden heutzutage thermoplastische, teilkristalline und daher nicht transparente Polyamidformmassen, bestehend im Wesentlichen aus aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren und aus aliphatischen Diaminen in für die Polyamidherstellung üblichen Druckautoklaven hergestellt. Bei diesen Verfahren werden Temperaturen von 250 bis 350 °C und Drücke von 10 bis 20 bar angewendet. Am Ende der Reaktion entsteht eine Polymer-schmelze, die über Düsen in Strangform ausgetragen, in einem Wasserbad gekühlt und anschließend zu Granulat geschnitten wird. Das Granulat wird anschließend in Extrudern wieder aufgeschmolzen und zu Extrusions- oder Spritzgießprodukten umgeformt.

Nach dem gleichen Verfahren werden auch transparente, thermoplastische Polyamidformmassen aus Monomeren hergestellt, wobei die Kristallitbildung durch Comonomere unterdrückt wird. Produkte mit hohem Aromatenanteil zeigen häufig hohe Glastemperaturen und hohe Viskositäten und können aufgrund geringer Fließfähigkeit nicht mehr aus den Autoklaven ausgetragen werden. Um die Fließfähigkeiten zu erhöhen werden aliphatische Comonomere eingebaut, die die Glastemperatur absenken.

Thermoplastische, transparente Polyamidformmassen für optische Anwendungen mit Brechungsindizes n_D^{20} von größer 1,6, mit Dichten kleiner 1,3 g/cm³, hoher Härte und niedriger Glastemperatur, die im Autoklavenverfahren aus der Schmelze hergestellt werden und auf Spritzgießanlagen verarbeitet werden können, sind jedoch nicht bekannt.

US-A-4,843,141 beschreibt thermoplastische Polyesteramide, hergestellt gemäß bekannten Autoklavenprozessen, mit 2,2-substituierten Biphenylradikalen, die zur Herstellung von Folien und Fasern geeignet sind. Wesentliches Merkmal ist die Bildung anisotroper Schmelzen bis 350°C. In US-A-4,355,132 werden anisotrope Schmelzen bis 400 °C erhalten. In beiden Fällen stehen die flüssig-kristallinen Eigenschaften im Vordergrund.

US-A-4,446,305 beschreibt mögliche Bausteine für transparente Polyamide mit Brechungsindizes bis 2,0. Ziel ist die Herstellung von transparenten Produkten mit hoher Doppelbrechung. Die Herstellung erfolgt allerdings aus Lösung meist aus N-Methylpyrrolidon ähnlich wie in US-A-4,384,107 und in US-A-4,520,189 bei niederen Temperaturen im Labormaß-

stab, wobei vorzugsweise aromatische, reaktive Säurechloride eingesetzt werden, die mit den Diaminen bereits bei Raumtemperatur reagieren. Dies hat den Nachteil, dass das Lösungsmittel entfernt werden muss und das Entfernen der HCl aufwendige Reinigungsschritte erfordert. Die speziellen Dicarbonsäuren oder Diamine, die zur Einstellung hoher Brechungsindizes notwendig sind, weisen normalerweise für eine Schmelzekondensation im Autoklavenprozeß bei 200 bis 300 °C zu geringe thermische Stabilitäten auf.

Verschiedene transparente Produkte auf Basis von Polyimid und Polyetherimid mit $T_g > 235$ °C sind aus US-A-4,216,321 bekannt und müssen bei niederen Temperaturen aus Lösungsmitteln hergestellt und umgeformt werden, um eine thermische Schädigung oder Verfärbung zu vermeiden.

US-A-5,049,156 beschreibt transparente Polyamide mit Imidstrukturen für Linsen aufgebaut aus aromatischen Tetracarbonsäuren und aromatischen Diaminen, die in organischen Lösungsmitteln bei 80°C zu Aminosäuren umgesetzt werden. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels unter Vakuum findet Ringschluss zum Imid statt. Entsprechende Formkörper oder Folien werden aus Lösung hergestellt und lassen sich in beheizten Pressen bei 200 bis 400°C umformen und aushärten. Es resultieren Brechungsindizes n_D^{20} von 1,6 bis 1,7.

EP-A-556 646 beschreibt reaktive Epoxy-Gießharze mit Xylylenediamin-Komponenten, die zur Herstellung von optischen Gießlinsen mit Brechungsindex n_D^{20} von 1,58 eingesetzt werden.

GB-A-1420741 beschreibt hydrodynamische Kontaktlinsen aus transparenten, thermoplastischen Polyamidformmassen mit trimethyl-hexamethylenediamin und Terephthalsäure, mit höherer Brechkraft als PMMA, jedoch mit Brechungsindex n_D^{20} unter 1,59.

Die Patente JP 09012716 und JP 09012712 beschreiben transparente, thermoplastische Polyamide, hergestellt aus dimerisierten oder trimerisierten Fettsäuren oder Diaminen mit 11 bis 22 C-Atomen und Ethylendiamin nach dem Polycondensationsverfahren. Nach dem

Spritzgießen werden transparente Linsen mit der Dichte 0,957, Lichttransmission von 91,2% und einem relativ niedrigen Brechungsindex n_D^{20} von 1,496 erhalten.

EP-A-619 336 beschreibt transparente, thermoplastische Polyamidformmassen, hergestellt nach dem Polykondensationsverfahren aus Bis-(4-aminocyclohexyl)methan und bis zu 65% eines anderen Diamins, umgesetzt mit Dodecandicarbonsäure. Spritzgegossene, transparente Linsen zeigen tiefe Brechungsindizes n_D^{20} , d.h. um 1,51.

EP-A-837 087 beschreibt transparente, thermoplastische Polyamidformmassen, hergestellt nach dem Polykondensationsverfahren, aus cycloaliphatischen C_{14} - C_{22} Diaminen mit aliphatischen C_8 - C_{14} Dicarbonsäuren oder aliphatischen C_8 - C_{14} Diaminen mit cycloaliphatischen C_7 - C_{36} Dicarbonsäuren, die bis zu 50% durch aromatische Dicarbonsäuren ersetzt sein können. Spritzgegossene, transparente Linsen zeigen Dichten um $1,01 \text{ g/cm}^3$, Brechungsindizes n_D^{20} von 1,51 und Abbe-Zahlen von 52.

JP-A-3050264 beschreibt Blends aus (A) transparenten, thermoplastischen Polyamidformmassen, hergestellt aus Hexamethyldiamin oder alicyclischen Diaminen wie Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan oder Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)propan und aromatischen Dicarbonsäuren wie Isophthalsäure oder Terephthalsäure und (B) aliphatischen Polyamiden wie PA46 (Polyamid 46), PA66, PA610, PA6, PA11. Die erreichbaren Brechungsindizes n_D^{20} dieser Systeme liegen unter 1,59.

JP-A-3033157 beschreibt Blends aus (A) 90% transparenten, thermoplastischen Polyamidformmassen, hergestellt aus Hexamethyldiamin oder alicyclischen Diaminen wie Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan oder -propan und aromatischen Dicarbonsäuren wie Isophthalsäure oder Terephthalsäure und (B) 10% semiaromatischem Polyamid, aufgebaut aus aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diaminen oder aliphatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Diaminen. Die erreichbaren Brechungsindizes n_D^{20} dieser Systeme liegen unter 1,60.

JP-A-62204201 beschreibt transparente, thermoplastische Polyamidformmassen, hergestellt aus Caprolactam, Hexamethyldiamin und 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin und Terephthalsäure (6/6T/3-6T), für optische Linsen mit dem Vorteil hoher Wärmeformbeständigkeit und Dimensionsstabilität. Der Brechungsindex n_D^{20} liegt aber weit unterhalb von 1,6.

EP-A-345 810 beschreibt farblose, transparente Polyamide für Linsen, hergestellt aus 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropandianhydrid und aromatischen Diaminen in meta-Position oder 1,4 disubstituiertem di-benzyl-Methan oder -propan oder CF_3 oder SO_2 in meta-Position mit Brechungsindizes von $> 1,6$. Die Dichten dieser Linsen liegen mit 1,33 bis 1,44 g/cm³ relativ hoch. Der Nachteil liegt in der Herstellung in organischen Lösungsmitteln bei 80 °C, die eine aufwendige Trocknung erfordern. Die Linsen werden nach der Gießtechnik mit Lösungsmittel hergestellt. Ob das Material thermoplastisch in Spritzgussmaschinen verarbeitbar ist, wird nicht beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, thermoplastische, transparente Polyamidformmassen auf Basis von speziellen Copolyamiden zur Verfügung zu stellen, die im Vergleich zu PMMA, PC, PS und COC einen höheren Brechungsindex n_D^{20} ($> 1,6$) bei geringer Dichte aufweisen, die Verarbeitungstemperaturen von PC nicht übersteigen und gleichzeitig die höchste Härte und Steifigkeit zeigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Formmassen gemäß Anspruch 1, das Verfahren gemäß Anspruch 13, die optischen Linsen gemäß den Ansprüchen 17 und 18 gelöst. In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten.

Überraschenderweise wurde nun erfindungsgemäß festgestellt, dass transparente Polyamidformmassen auf Basis von Copolyamiden, enthaltend Diamine mit aromatischen Kernen, mit hohen Brechungsindizes n_D^{20} von größer 1,6 und sehr niedrigen Dichten von kleiner 1,3 g/cm³, hoher Härte, geringer Doppelbrechung und geeigneter Schmelzeviskosität und Glasstemperaturen von 120 bis 170 °C, aus bestimmten Kombinationen von Monomeren, wie sie in den Patentansprüchen 1 bis 12 angegeben sind, nach modifiziertem Verfahren im Druckautoklaven herstellbar sind. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Polyamidform-

massen für thermoplastisches Linsenmaterial, besteht in der einfachen und rationellen Formgebung. Die Herstellungszeit für Linsen, nach dem für Polyamide üblichen Spritzgießverfahren beträgt Sekunden während die Aushärtungsprozesse für Linsen aus reaktiven Gießharzen mehrere Stunden erfordern.

Der Brechungsindex kann durch Änderung der Monomer-Zusammensetzung des Copolyamids in weiten Bereichen variiert werden. Damit können Materialien verschiedener Brechungsindizes nach der Verbund-Spritzgussmethode, schichtartig beliebig kombiniert werden. Durch zusätzliche Compoundierverfahren wie beispielsweise Extrusion können beliebige Ausrüstungen zur Stabilisierung, Einfärbung, Verstärkung etc. eingearbeitet werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen, d.h. die Kondensation, erfolgt auf üblichen Druckautoklaven, jedoch nach einem modifizierten Verfahren. Wesentlich ist hierbei, dass kein Prozessschritt den Druck von 4 bar im Kessel überschreitet. Die Umformung der erfindungsgemäßen Formmassen erfolgt dann über übliche thermoplastische Prozesse. Gegenüber bekannten Werkstoffen wie PMMA (Polymethylmethacrylat) oder PC (Polycarbonat) wurden optisch relevante Eigenschaften wie hoher Brechungsindex, Härte und hohe Wärmeformbeständigkeit in einem Produkt realisiert. Neben der günstigen Eigenschaftskombination für optische Anwendungen besitzen Formteile, hergestellt aus den erfindungsgemäßen Formmassen, die für Polyamide bekannte, hervorragende Chemikalienresistenz. Für optische Linsen ist beispielsweise eine sehr niedere Doppelbrechungen erwünscht, um die Bildung von Farbringen oder Verzeichnungen zu vermeiden.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Formmassen besteht darin, dass aufgrund der ausgezeichneten Fließfähigkeit komplizierte optische Bauteile, beispielsweise im Spritzgießverfahren hergestellt werden können. Ferner sind nach diesem Verfahren verschiedene Verbundkombinationen aus chemisch verträglichen Materialien möglich, deren optische Eigenschaften variabel eingestellt werden können. Dies erlaubt beispielsweise die Konstruktion anspruchsvoller, technischer Teile aus widerstandsfähigen Polyamiden, wobei gleichzeitig eine widerstandsfähige optische Linse aus Polyamid in das Formteil integriert werden kann, unter Ausnutzung der Verbundhaftung von Polyamid zu Polyamid.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Formmassen bietet der hohe Brechungsindex n_D^{20} von größer 1,6, bei relativ niedrigen Dichten von kleiner 1,3 g/cm³. Das erlaubt die Herstellung von leichten, jedoch stark brechenden Linsen mit deutlichem Vorteil im Tragekomfort.

Ein weiterer Vorteil bietet die hohe Härte des Materials, die wesentliche Arbeitsschritte wie das Nachbearbeiten und Schleifen der Linsenrohlinge stark vereinfacht und dem Standard-Gießlinsenmaterial Alyldiglykolcarbonat CR39 ähnelt. Hohe Härten zeigen zusätzlich ausgezeichnete Resistenz der Oberflächen gegenüber mechanischer Beschädigung und können damit Oberflächen-Veredelungsschritte wie so genannte Hardcoats oder andere Schutzlacke überflüssig machen.

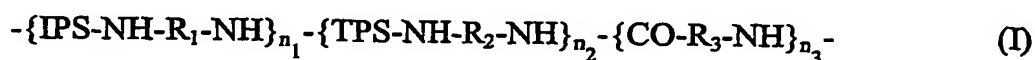
Weitere wesentliche Vorteile der erfindungsgemäßen Polyamidformmassen, stellen die hohe Steifigkeit und Härte der Linsen dar, wodurch die Bearbeitungs- und Polierschritte wesentlich vereinfacht werden und mit Ausrüstungen durchgeführt werden können, welche für die Bearbeitung der Standardlinse CR-39 eingesetzt werden.

Geeignete erfindungsgemäße transparente, thermoplastische Polyamidformmassen enthalten aromatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure jeweils allein oder als Mischung, wobei die Isophthalsäure den größten Anteil bildet. Selbstverständlich können auch die entsprechenden Ester oder andere substituierte Derivate verwendet werden. Durch gezielte Auswahl verschiedener symmetrischer oder asymmetrischer Isomere der Naphthalindicarbonsäure kann das Kristallisationsverhalten beeinflusst werden. Ein Teil der aromatischen Dicarbonsäuren, d.h. bis zu 5 Mol%, kann durch aliphatische Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 (CH₂)-Einheiten ersetzt sein.

Erfindungsgemäß geeignete Diamine enthalten vorzugsweise aromatische Kerne wie beispielsweise meta-Xylylendiamin oder para-Xylylendiamin oder stammen aus der Gruppe der aromatischen Diamine oder der substituierten aromatischen Diamine und können alleine oder als Mischung eingesetzt werden. Der kleinere Teil der aromatischen Diamine kann bis zu 5

Mol% durch aliphatische oder cycloaliphatische Diamine mit 2 bis 12 CH₂-Gruppen ersetzt sein.

Die erfindungsgemäßen transparenten, thermoplastische Polyamidformmassen mit Brechungsindex n_D^{20} größer 1,59, bevorzugt größer 1,6 auf Basis von Copolyamiden enthalten einen überwiegenden Gewichtsanteil an Diaminen und Dicarbonsäuren mit aromatischen Kernen, charakterisiert durch die folgenden Ketten, dargestellt durch die Formel (I) :



worin:

n_1 = 40 bis 100 Gew.-%-Anteile,

n_2 = 60 bis 0 Gew.-%-Anteile,

n_3 = 0 bis 30 Gew.-%-Anteile bedeuten und wobei sich die Gew.-%-Anteile n_1 , n_2 und n_3 auf 100 Gew.-% ergänzen,

wobei die Diamine mit den Kernen R_1 , R_2 gleich oder verschieden sein können und die Diamine aus para-Xylylen oder meta-Xylylen-Einheiten bestehen und aus linearen aliphatischen oder verzweigt aliphatischen Ketten mit 2 bis 12 (CH)₂-Einheiten oder aus Ketten mit cycloaliphatischen Kernen bestehen können, die einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden und wobei 100 Mol% der Dicarbonsäuren aus mindestens 40 Mol% Isophthalsäure (IPS) und als Rest aus Terephthalsäure (TPS) bestehen, die vollständig oder teilweise durch Naphthalindicarbonsäuren ersetzt sein kann.

Bis zu 30 Gew.-% der Copolyamide der Formmassen können durch Aminosäuren oder Lactame mit Kern R_3 , bestehend aus 5 bis 11 (CH₂)-Ketteneinheiten, ersetzt sein.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Copolyamid-Zusammensetzung gemäß Formel (II):

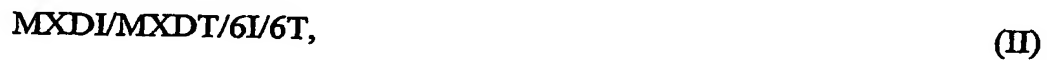


mit folgenden Mol%-Anteilen der jeweiligen Komponenten:

20 bis 100 Mol% meta-Xylylendiamin (MXD),

80 bis 0 Mol% Hexamethylendiamin (6),
50 bis 100 Mol% Isophthalsäure (I), und
50 bis 0 Mol% Terephthalsäure (T), bezogen auf 100 Mol% Diamin und 100 Mol% Dicarbonsäuren, wobei meta-Xylylendiamin ganz oder teilweise durch para-Xylylendiamin ersetzt sein kann und Terephthalsäure ganz oder teilweise durch Naphthalindicarbonsäure, wobei symmetrische oder asymmetrische Isomere oder Mischungen daraus eingesetzt werden können. Bevorzugt sind die asymmetrischen Isomere.

Besonders bevorzugt ist erfindungsgemäß eine Copolyamid-Zusammensetzung gemäß Formel (II):



mit folgenden Mol%-Anteilen der jeweiligen Komponenten:

20 bis 80 Mol% meta-Xylylendiamin (MXD),
80 bis 20 Mol% Hexamethylendiamin (6),
60 bis 80 Mol% Isophthalsäure (I) und
40 bis 20 Mol% Terephthalsäure (T), bezogen auf 100 Mol% Diamin und 100 Mol% Dicarbonsäuren.

Des weiteren besonders bevorzugt ist erfindungsgemäß eine Copolyamid-Zusammensetzung gemäß Formel (III):



mit folgenden Mol%-Anteilen der jeweiligen Komponenten:

20 bis 80 Mol% Naphthalindicarbonsäure (NDC), mit symmetrischer oder asymmetrischer Substituentenstellung oder Mischungen daraus, wobei 2,6-Naphthalindicarbonsäure bevorzugt ist,
40 bis 20 Mol% Isophthalsäure (I),
40 bis 0 Mol% Terephthalsäure (T) und

100 Mol% Hexamethylendiamin (6), das ganz oder teilweise durch Ethylendiamin, Trimethylhexamethylendiamin, oder lineare Diamine mit 8 bis 12 CH₂-Gruppen, oder cycloaliphatischen Diaminen wie Norbornandiamin, 4,4,-Diaminodicyclohexylmethan, 3,3,-Dimethyl-4,4,-Diaminodicyclohexylmethan oder Mischungen daraus ersetzt sein kann, bezogen auf 100 Mol% Diamin und 100 Mol% Dicarbonsäuren.

Erfindungsgemäß geeignete Diamine mit aromatischen Kernen sind meta-Xylylendiamin und/oder para-Xylylendiamin, die bevorzugt zu mindestens 50 Mol%, bezogen auf 100 Mol% Diamin, im Copolyamid enthalten sein können.

In den erfindungsgemäßen Copolyamiden können die Diamine mit aromatischen Kernen oder die aromatischen Dicarbonsäuren bis zu 5 Mol% durch verzweigte oder unverzweigte aliphatische Diamine mit 2 bis 12 CH₂-Einheiten oder aliphatische Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 CH₂-Einheiten ersetzt sein.

Geeignete cycloaliphatische Diamine oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren enthalten Gerüste wie Norbornyl-, Cyclohexyl-, dicyclohexylmethan, Dicyclohexylpropan, Di(methyl-cyclohexyl)methan, Di(methyl-cyclohexyl)propan. Die vorgenannten cycloaliphatischen Diamine oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren können bis zu 5 Mol% an den vorgenannten cycloaliphatischen Diamine oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren enthalten.

Geeignete Dicarbonsäuren mit aromatischen Kernen sind Isophthalsäure (IPS), Therephthalsäure (TPS), Naphthalindicarbonsäure mit verschiedenen symmetrischen und asymmetrischen Isomeren, deren Mischungen, eingesetzt als Säuren oder deren Ester und Mischungen davon.

Zur Beschleunigung der Reaktion während der Polykondensation der erfindungsgemäßen Copolyamiden können zum wässrigen Ansatz entsprechende phosphorhaltige Katalysatoren wie beispielsweise H₃PO₂, H₃PO₃, H₃PO₄ in Mengen von 0,01 bis 0,2 Gew.% zugegeben werden.

Zur Stabilisierung der Farbe im Zuge der Polymerisation und der späteren Verarbeitung können phosphorhaltige Stabilisatoren des Typs R_3PO_2 , R_3PO_3 , R_3PO_4 in Form der Säuren mit $R=H$ oder Metallionen oder organischen linearen oder zyklischen Resten in Mengen von 0,01 bis 0,2 Gew.% oder solche, die sterisch gehinderte Phenole enthalten in Mengen von 0,01 bis 0,2 Gew.% eingesetzt werden.

Zur Regelung der Kettenlänge werden entweder monofunktionelle Amine oder monofunktionelle Säuren einpolymerisiert, oder es wird mit Überschuss an Diamin oder Dicarbonsäure gearbeitet. Als monofunktionelle Säuren werden erfindungsgemäß insbesondere Säuren aus der Gruppe aus Benzoesäure, Essigsäure und Propionsäure eingesetzt. Als Amine werden erfindungsgemäß insbesondere Hexylamin und/oder Cyclohexylamin eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Reglertypen mit Stabilisatorfunktionen, wie beispielsweise mehrfach substituierte Piperidyl-Gruppen und tertiär-Butylphenyl-Gruppen.

Die erfindungsgemäßen Copolyamide weisen eine relative Viskosität im Bereich von 1,33 bis 1,65, gemessen in 0,5 % m-Kresol, auf.

Die erfindungsgemäßen Polyamid-Zusammensetzungen bzw. Polyamid-Formmassen können weiterhin herkömmliche Additive, die dem Fachmann bekannt sind, enthalten. Insbesondere enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen Additive wie UV-Absorber, die beispielsweise UV-Licht unter 400 nm ausfiltern oder Farben zum Tönen der Linsen oder thermotrope- oder thermochrome Additive, die temperaturabhängig oder abhängig von der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes den Farbton ändern oder isorefraktive gepfropfte Kern-Mantel-Polymere zur Schlagzähhausrüstung oder Gleitmittel und weitere Verarbeitungshilfen oder isorefraktive Verstärkungstoffe wie Glasfasern oder Kugeln oder Antibeschlagausrüstung.

Die erfindungsgemäßen Formmassen werden nach einem bekannten Kondensationsverfahren in Autoklaven hergestellt, dessen besonderes Merkmal darin besteht, dass kein Prozessschritt im Kessel den Druck von 10 bar, insbesondere 4 bar überschreitet. Bei höheren Drücken neigen diese Diamine mit aromatischem Kern zur Ausbildung von Verzweigungen, die die

Schmelzeviskosität, beispielsweise bei 260 °C, drastisch erhöhen und damit das Austragen aus den Reaktoren unmöglich machen.

Geeignete Verfahren, zum Einarbeiten von gewünschten Additiven wie UV-Absorber, die beispielsweise UV-Licht unter 400 nm ausfiltern oder Farben zum Tönen der Linsen oder thermotrope- oder thermochrome Additive, die temperaturabhängig oder abhängig von der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes den Farbton ändern oder von isorefraktiven gepfropften Kern-Mantel-Polymeren zur Schlagzähhausrüstung, sind die bekannten Compoundingverfahren im Extruder.

Zu den geeigneten Verfahren zur Umformung des aus den Formmassen hergestellten Granulates in optische Linsen bzw. Linsenrohlinge gehören alle für Thermoplaste bekannten Verfahren, insbesondere das Spritzgießen in Mehr-Kavitäten-Werkzeugen.

Ferner erlauben die erfindungsgemäßen Formmassen die Herstellung von Verbundlinsen aus hinterspritzten Folien oder anderen Formteilen, die Polarisationsseigenschaften besitzen oder welche mit UV-Absorbern, die beispielsweise UV-Licht unter 400 nm ausfiltern oder mit Farben zum Tönen der Linsen oder mit thermotropen- oder thermochromen Additiven, die temperaturabhängig oder abhängig von der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes den Farbton ändern, ausgerüstet sind. Ferner können von Verbundlinsen, welche durch Hinterspritzen von Schutzfolien mit dem Linsematerial hergestellt werden, die Chemikalienresistenz oder die mechanische Beanspruchbarkeit, das Gleit- oder Abriebverhalten beeinflusst werden.

Geeignete Anwendungen für die erfindungsgemäßen, hochbrechenden Formmassen sind optische Linsen für Brillen, Kameras, Ferngläser, Mikroskope, elektrooptische Mess- und Prüfgeräte, optische Filter, Scheinwerferlinsen, Lampenlinsen, Projektoren und Beamer, Sichtfenster und Schauglaser.

Zur Veredelung der Oberflächen der hergestellten Formkörper können die bekannten Verfahren wie Lackieren mit Hardcoat, Softcoat oder UV-Schutzlack, Bedampfen mit Kohlenstoff

oder mit Metallatomen, Plasma-Behandlung und Aufpolymerisieren von Schichten angewendet werden.

Diese erfindungsgemäßen Formmassen können selbstverständlich als Blendkomponenten in anderen amorphen oder teilkristallinen Polyamiden eingesetzt, und mit den üblichen Verstärkungsstoffen, Nanopartikeln, Schlagzähmodifikatoren, Farben, Flammenschutzmitteln, Weichmachern, Stabilisatoren, Gleitmittel ausgerüstet werden.

Zur Illustrierung der Erfindung dienen die folgenden Beispiele 3 bis 9 im Vergleich zu den Beispielen 1 und 2, welche die Herstellung und Eigenschaften der bereits bekannten Handelsprodukte Grilamid® TR 55 und Grivory® G21 behandeln.

Vergleichsbeispiel 1 (VB 1)

In einen 130 l Druckautoklaven werden 13,4 kg Laurinlactam, 10,7 kg Isophthalsäure, 15,7 kg cycloaliphatisches Diamin (Laromin 260, BASF), 190 g Benzoesäure, in 40 kg Wasser suspendiert und während 2 Stunden auf 260 °C aufgeheizt, wobei der Druck auf ca. 20 bar durch Ablassen des Dampfes begrenzt wurde. In einer Druckphase wurde bei 290 °C und 20 bar ca. 2 Stunden weitergerührt und dann in einer Entspannungsphase der Druck langsam auf 1 bar gesenkt und ca. weitere 3 Stunden entgast. Nach Erreichen des gewünschten Drehmomentes des Rührers wird der Ansatz durch Bohrungen von ca. 5 mm entleert. Die entstehenden Polymerstränge werden durch ein Wasserbad geführt, gekühlt und zu Granulat geschnitten. Danach wird ca. 12 Stunden bei 90 °C in einem Taumeltrockner unter Stickstoff getrocknet. Es entsteht ein farbloses, glasklares Polyamid mit einem Glasumwandlungspunkt von 165 °C und einer relativen Viskosität von 1,55, gemessen in 0,5%iger m-Kresollösung. Die Eigenschaften des Polymers sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Herstellung von Formteilen aus dem getrockneten Granulat erfolgt auf einer Arburg-Spritzgießmaschine. Die eingestellte Massetemperatur liegt zwischen 270 und 290 °C, die Formtemperatur beträgt 60 bis 80 °C. Die Eigenschaften der Formteile sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 2 (VB 2)

In einen 130 l Druckautoklaven werden 14,4 kg Hexamethylendiamin, 13,6 kg Isophthalsäure, 6,8 kg Terephthalsäure, 125 g Essigsäure, in 40 kg Wasser suspendiert und während einer Druckphase 2 Stunden auf 280 °C aufgeheizt, wobei der Druck durch Ablassen des Dampfes auf maximal 20bar begrenzt wurde. In der anschließenden Entspannungsphase wurde bei 280 °C weitergerührt und der Druck langsam auf 1 bar gesenkt und ca. weitere 3 Stunden entgast. Nach Erreichen des gewünschten Drehmomentes des Rührers wird der Ansatz durch Bohrungen von ca. 5 mm entleert. Die entstehenden Polymerstränge werden durch ein Wasserbad geführt, gekühlt und zu Granulat geschnitten. Danach wird ca. 12 Stunden bei 90 °C in einem Taumeltrockner unter Stickstoff getrocknet. Es entsteht ein farbloses, glasklares Polyamid

mit einem Glasumwandlungspunkt von 130 °C und einer relativen Viskosität von 1,45, gemessen in 0,5%iger m-Kresollösung. Die Eigenschaften des Polymers sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Herstellung von Formteilen aus dem getrockneten Granulat erfolgt auf einer Arburg-Spritzgießmaschine. Die eingestellte Massetemperatur liegt zwischen 260 und 280 °C, die Formtemperatur beträgt 50 bis 80 °C. Die Eigenschaften der Formteile sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiele 3 und 8 (erfindungsgemäß)

In einen 130 l Druckautoklaven werden 6,44 kg Hexamethyldiamin, 8,75 kg m-Xylylen diamin, 13,13 kg Isophthalsäure, 6,56 kg Terephthalsäure, 125 g Essigsäure, in 40 kg Wasser suspendiert und während 2 Stunden auf 140 °C aufgeheizt, wobei sich ein Druck von ca. 3,5 bar einstellt. Im Gegensatz zur üblichen Fahrweise wird keine Druckphase gefahren und sofort entspannt. Es wurde auf 260 °C aufgeheizt unter gleichzeitigem Entspannen, so dass der Druck im Inneren des Kessels immer unter 4 bar liegt. Danach wird weitergerührt und der Druck langsam auf 1 bar gesenkt und ca. weitere 3 Stunden entgast. Nach Erreichen des gewünschten Drehmomentes des Rührers wird der Ansatz durch Bohrungen von ca. 5 mm entleert. Die entstehenden Polymerstränge werden durch ein Wasserbad geführt, gekühlt und zu Granulat geschnitten. Danach wird ca. 12 Stunden bei 100 °C in einem Taumeltrockner unter Stickstoff getrocknet. Es entsteht ein farbloses, glasklares Polyamid mit einem Glasumwandlungspunkt von 139 bis 141 °C und einer relativen Viskosität von 1,42 bis 1,45, gemessen in 0,5%iger m-Kresollösung. Die Eigenschaften des Polymers sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Herstellung von Formteilen aus dem getrockneten Granulat erfolgt auf einer Arburg-Spritzgießmaschine. Die eingestellte Massetemperatur liegt zwischen 250 und 275 °C, die Formtemperatur beträgt 30 bis 50 °C. Die Eigenschaften der Formteile sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiele 4, 5, 6 und 7 (erfindungsgemäß)

Die Herstellung des Polyamids erfolgt auch bei Beispielen 4, 5, 6 und 7 analog zu Beispiel 3 mit den in Tabelle 1 genannten zunehmenden Mengen an m-Xylylendiamin. Die Eigenschaften des Polymers sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Herstellung von Formteilen aus dem getrockneten Granulat erfolgt auf einer Arburg-Spritzgießmaschine. Die eingestellte Massetemperatur liegt zwischen 250 und 275 °C, die Formtemperatur beträgt 30 bis 50 °C. Die Eigenschaften der Formteile sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 9 (erfindungsgemäß)

In einen 130 l Druckautoklaven werden 14,1 kg Hexamethyldiamin, 3,5 kg Naphthalindicarbonsäure 2,6, 17,2 kg Isophthalsäure, 230 g Essigsäure, in 40 kg Wasser suspendiert und während 2 Stunden auf 260 °C aufgeheizt, wobei der Druck durch Ablassen des Dampfes auf maximal 4 bar begrenzt wurde. Danach wurde bei 260 °C weitergerührt und der Druck langsam auf 1 bar gesenkt und ca. weitere 3 Stunden entgast. Nach Erreichen des gewünschten Drehmomentes des Rührers wird der Ansatz durch Bohrungen von ca. 5 mm entleert. Die entstehenden Polymerstränge werden durch ein Wasserbad geführt, gekühlt und zu Granulat geschnitten. Danach wird ca. 12 Stunden bei 90 °C in einem Taumeltrockner unter Stickstoff getrocknet. Es entsteht ein farbloses, glasklares Polyamid mit einem Glasumwandlungspunkt von 132 °C und einer relativen Viskosität von 1,48, gemessen in 0,5%iger m-Kresollösung. Die Eigenschaften des Polymers sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Herstellung von Formteilen aus dem getrockneten Granulat erfolgt auf einer Arburg-Spritzgießmaschine. Die eingestellte Massetemperatur liegt zwischen 250 und 275 °C, die Formtemperatur beträgt 30 bis 50 °C. Die Eigenschaften der Formteile sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Werte trocken

Beispiele	VB1	VB2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
	TR55*	G21*							
MXD (Gew.%)			10,0	15,0	20,0	25,5	30,0	10,0	
HMD (Gew.%)		41,1	32,4	27,4	23,1	18,4	13,9	32,4	40,6
IPS (Gew.%)		38,7	38,4	38,0	38,0	37,3	37,4	38,4	49,4
TPS (Gew.%)		19,3	19,2	19,6	18,9	18,8	18,7	19,2	
2,6-NDC (Gew.%)									10,0
Werte trocken									
Tg (°C)/DSC	165	130	139	144	147	153	162	141	132
SchmelzTem (°C)	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Dichte (g/cm ³)	1,06	1,191	1,194	1,197	1,213	1,223	1,230	1,206	1,191
MVI 275°C/5kg (cm ³ /10Min.)	20	40	48	48	45	51	32	24	22
r.V. 0,5% <i>m</i> -Kr	1,55	1,45	1,42	1,39	1,39	1,35	1,36	1,45	1,48
E-Modul (MPa)	2300	2900	3200	3400	3500	3700	4000	3100	2800
KSZ kJ/m ²	7	6	2,8	1,3	1,0	0,9	1,5	5,6	6,6
Lichttransm. 3mm/540nm (%)	90	80	82	80	75	83	80	81	75
Brechungsindex n_D^{20}	1,537	1,589	1,604	1,609	1,613	1,621	1,627	1,603	1,601
Werte cond									
Shore D	83	85	86	86	87	88	90	86	86

* TR55: Grilamid® TR 55 der Fa. Ems Chemie

* G21: Grivory® G21 der Fa. Ems Chemie

r.V. 0,5 % *m*-Kr = relative Viskosität, gemessen 0,5% in *m*-Kresol

* MVI = melt viscosity index

Messung der Eigenschaften

Die Eigenschaften mit der Kennzeichnung „cond“ wurden an konditionierten Prüfkörpern gemessen. Die Konditionierung wurde nach ISO 1110 durchgeführt. Alle übrigen Eigenschaften wurden an trockenen Prüfkörpern bestimmt.

Die Messung der thermischen Daten erfolgte am Granulat (getrocknet: 120 °C/24 h) durchgeführt, in einem Perkin Elmer DSC-Gerät mit Aufheizgeschwindigkeiten von 20 °C/Min und Abkühlgeschwindigkeiten von 5 °C/Min.

Die Schmelztemperatur wurde gemäß ISO 3146-C gemessen. Kristallisationstemperatur, Kristallisationsenthalpie und Kristallisationsgeschwindigkeit wurden im ersten Abkühlzyklus (5°C/Min) bestimmt. Zur Bestimmung der Glasumwandlungstemperatur T_g wird die Probe auf T_g+20 °C aufgeheizt und abgeschreckt anschließend wird im zweiten Aufheizzyklus (20 °C/Min) gemessen.

Die Dichte wurde bei 20 °C im Pycnometer an Ausschnitten von Formteilen bestimmt.

Der MVI wurde auf einem Göttfert-Automaten nach DIN 53735/ISO 1133 bestimmt. Die Aufheizzeit beträgt 4Minuten auf 275 °C. Die Messung erfolgt unter einem Auflagegewicht von 5 kg.

Die mechanischen Eigenschaften E-Modul, Reissfestigkeit, und Reissdehnung wurden durch Zugprüfung an Norm-Prüfkörpern gemäß ISO 527 bestimmt.

Die Messung der Schlagzähigkeit (SZ) und Kerbschlagzähigkeit (KSZ) wurde nach Charpy bei 23 °C gemäß ISO 179eU und ISO 179eA durchgeführt.

Die Lichttransmission wurde mit einem Perkin Elmer UV Gerät im Bereich 200 bis 800 nm an Farbplättchen 50x30x3 mm gemessen. Der Transmissionswert wird für die Wellenlänge 540 nm (3 mm) angegeben.

Der Brechungsindex wurde an Farbplättchen 50x30x3 mm auf einem Abbe Refraktometer mit Tageslicht bestimmt. Die Brechungsindexe verstehen sich als n_D^{20} -Werte.

Die Härte Shore D wurde nach ISO 868 bei Raumtemperatur an konditionierten Proben bestimmt.

Patentansprüche

1. Transparente, thermoplastische Polyamidformmassen auf Basis von Copolyamiden mit einem Brechungsindex n_D^{20} von größer 1,59, bevorzugt von größer 1,6, mit einem überwiegenden Gewichtsanteil an Diaminen und Dicarbonsäuren mit aromatischen Kernen, gekennzeichnet durch die folgenden Ketten, dargestellt durch die Formel (I):



worin:

n_1 = 40 bis 100 Gew.-%-Anteile,

n_2 = 60 bis 0 Gew.-%-Anteile,

n_3 = 0 bis 30 Gew.-%-Anteile bedeuten und wobei sich die Gew.-%-Anteile n_1 , n_2 und n_3 auf 100 Gew.% ergänzen,

wobei die Diamine mit den Kernen R_1 , R_2 gleich oder verschieden sein können und mindestens zu 30 Mol%, bezogen auf 100 Mol% Diamin, aus para-Xylylen- oder meta-Xylylen-Einheiten bestehen und aus linearen aliphatischen oder verzweigt aliphatischen Ketten mit 2 bis 12 (CH_2) -Einheiten oder aus Ketten mit cycloaliphatischen Kernen bestehen, die einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden und wobei 100 Mol% der Dicarbonsäuren aus mindestens 40 Mol% Isophthalsäure (IPS) und als Rest aus Terephthalsäure (TPS) bestehen, die vollständig oder teilweise durch Naphthalindicarbonsäuren ersetzt sein kann, wobei bis zu 30 Gew.% der Copolyamide der Formmassen durch Aminosäuren oder Lactame mit Kern R_3 , bestehend aus Ketten aus 5 bis 11 (CH_2) -Einheiten, ersetzt sein können.

2. Transparente, thermoplastische Polyamidformmassen mit Brechungsindex n_D^{20} von größer 1,59, bevorzugt von größer 1,6, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolyamide die Zusammensetzung gemäß Formel (II) aufweisen:



mit folgenden Mol%-Anteilen der jeweiligen Komponenten:

20 bis 100 Mol% meta-Xylylendiamin (MXD),

80 bis 0 Mol% Hexamethyldiamin (6),

50 bis 100 Mol% Isophthalsäure (I) und

50 bis 0 Mol% Terephthalsäure (T), bezogen auf 100 Mol% Diamin und 100 Mol% Dicarbonsäuren, wobei meta-Xylylendiamin ganz oder teilweise durch para-Xylylendiamin ersetzt sein kann und Terephthalsäure ganz oder teilweise durch Naphthalindicarbonsäure ersetzt sein kann, wobei symmetrische oder bevorzugt asymmetrische Isomere oder Mischungen davon eingesetzt werden können.

3. Transparente, thermoplastische Polyamidformmassen mit einem Brechungsindex n_D^{20} von größer 1,59, bevorzugt von größer 1,6, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolyamide die Zusammensetzung gemäß Formel (II) aufweisen:



(II)

mit folgenden Mol%-Anteilen der jeweiligen Komponenten:

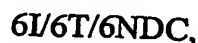
20 bis 80 Mol% meta-Xylylendiamin (MXD),

80 bis 20 Mol% Hexamethyldiamin (6),

60 bis 80 Mol% Isophthalsäure (I) und

40 bis 20 Mol% Terephthalsäure (T), bezogen auf 100 Mol% Diamin und 100 Mol% Dicarbonsäuren.

4. Transparente, thermoplastische Polyamidformmassen mit einem Brechungsindex n_D^{20} von größer 1,59, bevorzugt von größer 1,6, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolyamide die Zusammensetzung gemäß Formel (III) aufweisen:



(III)

mit folgenden Mol%-Anteilen der jeweiligen Komponenten:

20 bis 80 Mol% Naphthalindicarbonsäure (NDC), mit symmetrischer oder asymmetrischer Substituentenstellung oder Mischungen davon, insbesondere 2,6-Naphthalincarbonsäure, 40 bis 20 Mol% Isophthalsäure (I), 40 bis 0 Mol% Terephthalsäure (T) und 100 Mol% Hexamethyldiamin (6), das ganz oder teilweise durch Ethylendiamin, Trimethylhexamethyldiamin, oder linearen Diaminen mit 8 bis 12 CH₂-Gruppen, oder cycloaliphatischen Diaminen wie Norbornandiamin, 4,4,-Diaminodicyclohexylmethan, 3,3,-Dimethyl-4,4,-Diaminodicyclohexylmethan oder Mischungen davon, ersetzt sein kann, bezogen auf 100 Mol% Diamin und 100 Mol% Dicarbonsäuren.

5. Polyamidformmassen gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolyamide Diamine mit aromatischen Kernen wie meta-Xylyldiamin, para-Xylyldiamin zu mindestens 50 Mol% , bezogen auf 100 Mol% Diamin, enthalten.

6. Polyamidformmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 5 Mol% der Diamine und/oder der Dicarbonsäuren mit aromatischen Kernen durch verzweigte oder unverzweigte aliphatische Diamine mit 2 bis 12 (CH₂)-Einheiten oder aliphatische Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 CH₂-Einheiten, die unverzweigt oder verzweigt vorliegen können, ersetzt sein können.

7. Polyamidformmassen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in den Ketten der Copolyamide bis zu 5 Mol% an cycloaliphatischen Diaminen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit Gerüsten wie Norbornyl-, Cyclohexyl-, Dicyclohexylmethan, Dicyclohexylpropan, Di(methyl-cyclohexyl)methan, Di(methyl-cyclohexyl)propan enthalten sind.

8. Polyamidformmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zur Beschleunigung der Reaktion während der Polykondensation zum wässrigen Ansatz phosphorhaltige Katalysatoren wie H₃PO₂, H₃PO₃, H₃PO₄ in Mengen von 0,01 bis 0,2 Gew.% zugegeben werden.

9. Polyamidformmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass zur Stabilisierung der Farbe im Zuge der Polymerisation und der späteren Verarbeitung phosphorhaltige Stabilisatoren des Typs R_3PO_2 , R_3PO_3 , R_3PO_4 mit $R = H$ oder Metallionen oder organischen linearen oder zyklischen Resten oder sterisch gehinderten Phenolen in Mengen von 0,01 bis 0,2 Gew.%, eingesetzt werden.
10. Polyamidformmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass zur Regelung der Kettenlänge entweder monofunktionelle Amine oder monofunktionelle Säuren einpolymerisiert werden, oder ein Überschuss an Diamin oder Dicarbonsäure eingesetzt wird, wobei Reglertypen mit Stabilisatorfunktionen, wie mehrfach substituierte Piperidyl-Gruppen und tertiär-Butyl-phenyl-Gruppen, bevorzugt sind.
11. Polyamidformmassen gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als monofunktionelle Amine aliphatische oder cycloaliphatische Amine, insbesondere Hexylamin und/oder Cyclohexylamin und als monofunktionelle Säuren aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Säuren, insbesondere Säuren aus der Gruppe aus Benzoesäure, Essigsäure und Propionsäure, verwendet werden.
12. Polyamidformmassen gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolyamide eine relative Viskosität (r.V.) von 1,33 bis 1,65, gemessen 0,5% in m-Kresol, aufweisen.
13. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus den Formmassen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zur Umformung des aus den Formmassen hergestellten Granulates in optische Linsen oder Linsenrohlinge die für Thermoplasten bekannten Verfahren, wie Spritzgießen, insbesondere in Mehr-Kavitäten-Werkzeuge, angewendet werden.
14. Verfahren zur Weiterverarbeitung der Polyamidformmassen gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass Folien oder andere Formteile mit Polarisationsseigenschaften oder mit UV-Absorbern, die UV-Licht unter 400 nm ausfiltern oder mit Farben zum Tönen der

Linsen oder mit Zusätzen, die durch Temperatureinwirkung ihr Aussehen verändern oder mit thermochromen Additiven, die temperaturabhängig oder abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes den Farbton ändern, hinterspritzt werden.

15. Verfahren zur Weiterverarbeitung der Polyamidformmassen gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass durch Hinterspritzen von Schutzfolien eine verbesserte Chemikalienresistenz, verbesserte mechanische Beanspruchbarkeit, verbessertes Gleit- oder Abriebverhalten am Formteil erzielt wird.

16. Verfahren zur Weiterverarbeitung der aus den Formmassen hergestellten Formkörpern gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15, das das Lackieren der Oberflächen mit Hardcoat, Softcoat oder UV-Schutzlack, Bedampfen mit Kohlenstoff oder mit Metallatomen, Plasma-Behandlung und Aufpolymerisieren von Schichten umfasst.

17. Optische Linsen für Brillen, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus den erfindungsgemäßen Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, sowie dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15 hergestellt worden sind.

18. Optische Linsen für Kameras, Ferngläser, Mikroskope, elektrooptische Mess- und Prüfgeräte, optische Filter, Scheinwerferlinsen, Lampenlinsen, Projektoren und Beamer, Sichtfenster und Schaugläser, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus den erfindungsgemäßen Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, sowie dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15 hergestellt worden sind.

19. Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Blends oder Legierungen, dadurch gekennzeichnet, dass als Blend oder Legierungs-Komponenten amorphe oder teilkristalline Polyamide eingesetzt, und mit den üblichen Zuschlagsstoffen wie Verstärkungsstoffen, Nanopartikeln, Schlagzähmodifikatoren, Farben, Flammenschutzmitteln, Weichmachern, Stabilisatoren, Gleitmittel ausgerüstet werden.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. November 2002 (14.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/090421 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 69/26,
G02B 1/04, C08G 69/36

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04314

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. April 2002 (18.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 22 188.6 8. Mai 2001 (08.05.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): EMS-CHEMIE AG [CH/CH]; Reichenauerstrasse,
CH-7013 Domat/Ems (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÜHLER, Friedrich,
Severin [DE/CH]; Schützenweg 14, CH-7430 Thusis
(CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BECKER, Eberhard; Becker,
Kurig, Straus, Bavariastrasse 7, 80336 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 27. Februar 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYAMIDE MOULDING COMPOUNDS FOR PRODUCING OPTICAL LENSES

(54) Bezeichnung: POLYAMIDFORMMASSEN ZUR HERSTELLUNG OPTISCHER LINSEN

(57) Abstract: The invention relates to novel thermoplastic, transparent copolyamide-based polyamide moulding compounds, containing diamines and dicarboxylic acids with aromatic nuclei, said compounds having a high refractive index > 1.60 with a low density, less than 1.3 g/cm^3 . Said materials also exhibit a low birefringence, a high degree of hardness and scratch resistance. They are produced on conventional pressure autoclaves, according to a modified method. The inventive moulding compounds are shaped using thermoplastic processes and in relation to known substances such as PMMA or PC, they unite optically significant characteristics such as a high refractive index, degree of hardness and a high thermal stability in one product. In addition to the favourable combination of characteristics, moulded parts produced from the inventive moulding compounds exhibit the excellent chemical resistance inherent to polyamides. It is desirable for optical lenses to have an extremely low birefringence to prevent the formation of colour rings or distortion.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue thermoplastisch verarbeitbare, transparente Polyamidformmassen auf Basis von Copolyamiden, enthaltend Diamine und Dicarbonsäuren mit aromatischen Kernen, die einen hohen Brechungsindex $> 1,60$ bei niedriger Dichte kleiner $1,3 \text{ g/cm}^3$ zeigen. Gleichzeitig werden niedere Doppelbrechung, hohe Härte und Kratzfestigkeit erzielt. Die Herstellung erfolgt auf üblichen Druckautoklaven, nach einem modifizierten verfahren. Die Umformung der erfindungs-gemässen Formmassen erfolgt über thermoplastische Prozesse. Gegenüber bekannten Werkstoffen wie PMMA oder PC wurden Neben der günstigen Eigenschaftskombination für optische Anwendungen besitzen Formteile, hergestellt aus den erfindungsgemässen Formmassen, die für Polyamide bekannte, hervorragende Chemikalienresistenz. Für optische Linsen ist beispielsweise eine sehr niedere Doppelbrechung erwünscht, um die Bildung von Farbringen oder Verzeichnungen zu vermeiden.

WO 02/090421 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/04314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G69/26 G02B1/04 C08G69/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 917 001 A (LAEDERACH SUSANNE ET AL) 29 June 1999 (1999-06-29) the whole document ---	
A	EP 0 837 087 A (INVENTA AG) 22 April 1998 (1998-04-22) the whole document ---	
A	GB 2 170 209 A (INVENTA AG) 30 July 1986 (1986-07-30) page 2, line 6 -page 3, line 9 ---	
A	EP 0 050 742 A (DYNAMIT NOBEL AG) 5 May 1982 (1982-05-05) ---	
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 October 2002

Date of mailing of the international search report

23/10/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/04314

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GB 1 250 877 A (B.P.) 20 October 1971 (1971-10-20) page 1, left-hand column, line 34 -page 1, right-hand column, line 80</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/04314

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5917001	A	29-06-1999	DE 29514658 U1	11-01-1996
			DE 59608667 D1	14-03-2002
			EP 0762150 A2	12-03-1997
			JP 9137057 A	27-05-1997
			PL 316031 A1	17-03-1997
EP 0837087	A	22-04-1998	DE 19642885 A1	30-04-1998
			BR 9705052 A	15-06-1999
			CN 1185375 A	24-06-1998
			DE 59706660 D1	25-04-2002
			EP 0837087 A1	22-04-1998
			JP 10195192 A	28-07-1998
			US 6204355 B1	20-03-2001
GB 2170209	A	30-07-1986	CH 667462 A5	14-10-1988
			AT 383606 B	27-07-1987
			AT 47486 A	15-12-1986
			AU 592339 B2	11-01-1990
			AU 5729986 A	12-11-1987
			CA 1253290 A1	25-04-1989
			DE 3600015 A1	31-07-1986
			FR 2575756 A1	11-07-1986
			IT 1190151 B	16-02-1988
			JP 62121726 A	03-06-1987
			US 4847356 A	11-07-1989
			US 4731421 A	15-03-1988
EP 0050742	A	05-05-1982	DE 3040155 A1	03-06-1982
			AT 10850 T	15-01-1985
			DE 3167854 D1	31-01-1985
			EP 0050742 A1	05-05-1982
			JP 57098525 A	18-06-1982
GB 1250877	A	20-10-1971	BE 725177 A	09-06-1969
			DE 1813018 A1	11-12-1969
			FR 1594163 A	01-06-1970
			NL 6817106 A	11-06-1969

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04314

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G69/26 G02B1/04 C08G69/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G G02B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 917 001 A (LAEDERACH SUSANNE ET AL) 29. Juni 1999 (1999-06-29) das ganze Dokument	
A	EP 0 837 087 A (INVENTA AG) 22. April 1998 (1998-04-22) das ganze Dokument	
A	GB 2 170 209 A (INVENTA AG) 30. Juli 1986 (1986-07-30) Seite 2, Zeile 6 -Seite 3, Zeile 9	
A	EP 0 050 742 A (DYNAMIT NOBEL AG) 5. Mai 1982 (1982-05-05)	
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Oktober 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/10/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Leroy, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04314

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	<p>GB 1 250 877 A (B.P.) 20. Oktober 1971 (1971-10-20) Seite 1, linke Spalte, Zeile 34 -Seite 1, rechte Spalte, Zeile 80 -----</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04314

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5917001	A	29-06-1999	DE 29514658 U1	11-01-1996
			DE 59608667 D1	14-03-2002
			EP 0762150 A2	12-03-1997
			JP 9137057 A	27-05-1997
			PL 316031 A1	17-03-1997
EP 0837087	A	22-04-1998	DE 19642885 A1	30-04-1998
			BR 9705052 A	15-06-1999
			CN 1185375 A	24-06-1998
			DE 59706660 D1	25-04-2002
			EP 0837087 A1	22-04-1998
			JP 10195192 A	28-07-1998
			US 6204355 B1	20-03-2001
GB 2170209	A	30-07-1986	CH 667462 A5	14-10-1988
			AT 383606 B	27-07-1987
			AT 47486 A	15-12-1986
			AU 592339 B2	11-01-1990
			AU 5729986 A	12-11-1987
			CA 1253290 A1	25-04-1989
			DE 3600015 A1	31-07-1986
			FR 2575756 A1	11-07-1986
			IT 1190151 B	16-02-1988
			JP 62121726 A	03-06-1987
			US 4847356 A	11-07-1989
			US 4731421 A	15-03-1988
EP 0050742	A	05-05-1982	DE 3040155 A1	03-06-1982
			AT 10850 T	15-01-1985
			DE 3167854 D1	31-01-1985
			EP 0050742 A1	05-05-1982
			JP 57098525 A	18-06-1982
GB 1250877	A	20-10-1971	BE 725177 A	09-06-1969
			DE 1813018 A1	11-12-1969
			FR 1594163 A	01-06-1970
			NL 6817106 A	11-06-1969

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.